

BEITRÄGE ZUR FRAGE DER KONZENTRATIONS- DEPOLARISATION

Von I. KETSKEMÉTY.

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged.

Es wird gezeigt, dass sich die bisherigen Näherungsberechnungen bzgl. des Zusammenhanges zwischen dem Polarisationsgrad der Lumineszenz und der Konzentration der lumineszierenden Lösung — durch Summierung der Richtungsverteilungsfunktionen der Oszillatoren der Molekeln, die infolge der einzelnen Energieübergaben erregt werden — korrigieren lassen.

1. Die Interpretation der Konzentrationsdepolarisation beruht im wesentlichen auf der Theorie der Energiewanderung. Wenn wir bei den lumineszierenden Lösungen von so grossen Konzentrationen, bei denen eine Konzentrationslöschung, oder eine physikalisch-chemische Veränderung erfolgt, absehen, wenn wir ferner — durch Schaffung geeigneter experimenteller Bedingungen — die infolge der trivialen Reabsorption auftretende Sekundärlumineszenz ausschalten, können zur Berechnung des im Falle der Energiewanderung beobachtbaren Polarisationsgrades die WAWILOWschen Überlegungen verwendet werden. Die in dieser Mitteilung zu benutzenden Ergebnisse dieser Überlegungen lassen sich — teilweise auf Grund des von GALANIN beschriebenen einfacheren Verfahrens [1] — wie folgt zusammenfassen. Der Einfachheit halber werden wir dabei die erregten Molekeln, die unmittelbar von dem Erregungslicht ihre Erregungsenergie erhielten, als Molekeln nullter Ordnung, und diejenigen, zu denen die Erregungsenergie von den Molekeln $(n-1)$ -ter Ordnung überwanderte, als Molekeln n -ter Ordnung bezeichnen. Die Konzentration der lumineszierenden Lösung wird mit c , die die Wahrscheinlichkeit der Energieübergabe charakterisierende WAWILOWsche Konstante c/k_2 mit K , die (theoretische) Abklingzeit der Lumineszenz der Molekeln n -ter Ordnung mit τ , das Produkt $K\tau$ mit g bezeichnet, schliesslich wird der in der WAWILOWschen Theorie auftretende Faktor $fe^{-\Omega c}$ — in Übereinstimmung mit allen bisherigen experimentellen Ergebnissen bzgl. der Konzentrationsdepolarisation — gleich 1 angenommen.

Im Falle einer stationären Erregung (*Fall a*) ist die Zahl N_n der Molekeln n -ter Ordnung unabhängig von der Zeit und wenn $N_0 = 1$ gesetzt wird, so gilt für N_n die Beziehung

$$N_n = g_n \quad (1)$$

Wenn die Erregung lange Zeit dauerte und zur Zeit $t=0$ aufhörte (Fall b), so ist

$$N_n(t) = e^{-\frac{t}{\tau}} g^n \sum_{\nu=0}^n \frac{\left(\frac{t}{\tau}\right)^\nu}{\nu!} \quad (2)$$

Schliesslich, wenn zur Zeit $t=0$ eine »unendlich kurze Zeit« anhaltende Erregung erfolgte (Fall c), erhält man nach WAWILOW $N_n(t)$ durch die Gleichung

$$N_n(t) = K^n \frac{t^n}{n!} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3)$$

Die in (2) und (3) auftretende, oben definierte Abklingzeit τ kann mittels des für $c \rightarrow 0$ gültigen Grenzwertes τ_0 der Abklingzeit der Molekeln nullter Ordnung einfach gewonnen werden:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + K \quad (4)$$

Wenn der Polarisationsgrad der Emission der Molekeln n -ter Ordnung mit p_n bezeichnet wird, so ist nach den WAWILOWSchen Berechnungen [2] die Intensität des von diesen Molekeln herrührenden Lumineszenzlichtes in der Richtung, auf die sich der Polarisationsgrad p_n bezieht, die Folgende:

$$I_n(t) = \text{const.} \frac{2}{3-p_n} N_n(t) \quad (5)$$

Der Polarisationsgrad p des gesamten Lumineszenzlichtes ist definitionsgemäss

$$p(t) = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} I_n(t) p_n}{\sum_{n=0}^{\infty} I_n(t)} \quad (6)$$

Setzt man die auf Grund von (1), (2) bzw. (3) zu berechnende Formel von $I_n(t)$ in die Gleichung (6) ein, so erhält man für die obigen Fälle (a, b und c) die Formeln, die die Zeitabhängigkeit des Polarisationsgrades ausdrücken. Im allgemeinen wird bei dem Vergleich dieser Formeln mit den experimentellen Daten die Vereinfachung $p_n=0$ ($n \geq 1$) eingeführt [3], mit Rücksicht darauf, dass nach den GALANINSchen Berechnungen bereits der Polarisationsgrad der

Lumineszenz der Molekeln erster Ordnung klein ist $\left(p_1 = \frac{1}{42}\right)$.

2. In dieser Arbeit wird eine Formel von p_n ($n \geq 0$) aufgestellt und durch Anwendung derselben erhält der SWESCHNIKOW—PHEOFILOWSche Zusammenhang [4] zwischen Polarisationsgrad und Konzentration eine strengere Begründung.

Wie bekannt, ist bei Energiewanderung die Wahrscheinlichkeit der Energieübertragung zwischen zwei linearen Oszillatoren zu x^2 proportional, wo

$$x = 3 \sum_{i=1}^3 a_{1i} a_{3i} \sum_{j=1}^3 a_{2j} a_{3j} - \sum_{i=1}^3 a_{1i} a_{2i} \quad (7)$$

ist [5]. Hier bedeuten: α_{1i} ($i=1, 2, 3$) die drei Richtungskosinusse des erregten Oszillators, α_{2i} die des unerregten Oszillators, α_{3i} dieselben des Vektors, der die zwei Oszillatoren verbindet, in dem in Bezug auf den Beobachter ruhenden OXYZ Koordinatensystem. Wenn wir in OXYZ die Richtung der zwei Oszillatoren und des sie verbindenden Vektors der Reihe nach mit den Polarkoordinaten ϑ_i , φ_i ($i=1, 2, 3$) kennzeichnen, ergeben sich aus diesen die Richtungskosinusse durch wohlbekannte Relationen. Vorläufig nehmen wir an, dass 1.) die Erregung kontinuierlich (Fall a) und 2.) der Polarisationsgrad p_0 der Lumineszenz der Molekeln nullter Ordnung gleich $1/2$ ist. Infolge der letzteren Bedingung müssen die den einzelnen Molekeln angehörigen Absorptions- und Emissionsoszillatoren als parallel zueinander angenommen werden; aus demselben Grunde wird vorausgesetzt, dass die Viskosität des Lösungsmittels unendlich gross ist [6]. Unter diesen Umständen hat die Verteilungsfunktion der Oszillatoren der Molekeln nullter Ordnung die einfache Gestalt

$$F_0(\mathcal{G}_1) = \text{const} \cdot \cos^2 \mathcal{G}_1, \quad (8)$$

falls der elektrische Vektor des linear polarisierten Erregungslichtes parallel der Z-Achse ist.

Ersetzen wir die hier vorkommende Konstante und auch den von dem Winkel unabhängigen Faktor der Wahrscheinlichkeit der Energieübergabe durch 1 (was hier erlaubt ist), dann lässt sich die Verteilungsfunktion der Oszillatoren der Molekeln erster Ordnung schreiben:

$$F_1(\mathcal{G}_2) = \frac{1}{4\pi^4} \iint \cos^2 \mathcal{G}_1 x^2 d\Omega_1 d\Omega_3, \quad (9)$$

(wo die Zahl der entstehenden Molekeln erster Ordnung sowohl für jede Richtung der Oszillatoren der Molekeln nullter Ordnung wie auch für jede Richtung der die Molekeln nullter Ordnung mit den unerregten Molekeln verbindenden Radiusvektoren — unter Berücksichtigung von (7) — summiert wird.) Von hier ausgehend erhalten wir nach einer einfachen, aber langwierigen Rechnung das Ergebnis

$$F_1(\mathcal{G}_2) = \text{const} \cdot (8 + \cos^2 \mathcal{G}_2), \quad (10)$$

oder, wenn wir den Index von ϑ_2 weglassen und die Konstante mit C bezeichnen,

$$F_1(\mathcal{G}) = C(8 + \cos^2 \mathcal{G}). \quad (11)$$

Die Verteilungsfunktion der Oszillatoren der Molekeln zweiter Ordnung setzen wir in der Form

$$F_2(\mathcal{G}) = F_{21}(\mathcal{G}) + F_{22}(\mathcal{G}) \quad (12)$$

an. Mit Rücksicht auf (11) teilen wir die Gesamtheit der Molekeln erster Ordnung in zwei Klassen; die Richtungsverteilung der Oszillatoren der der ersten bzw. zweiten Klasse angehörigen Molekeln wird durch $F_{11}(\vartheta) = C \cdot 8$, bzw. durch $F_{12}(\vartheta) = C \cos^2 \vartheta$ beschrieben. $F_{21}(\vartheta)$ wird nun als die Verteilungsfunktion der Oszillatoren derjenigen Molekeln zweiter Ordnung definiert, welche ihre Erregungsenergie von den der ersten Klasse angehörigen Molekeln erster Ordnung erhielten. Die Verteilungsfunktion $F_{22}(\vartheta)$ der der zweiten Klasse ange-

hörenden Emissionsoszillatoren zweiter Ordnung ist — wegen $F_{12}(\vartheta) = C \cdot \cos^2 \vartheta$, ähnlich wie bei (10) — durch

$$F_{22}(\vartheta) = C^2(8 + \cos^2 \vartheta) \quad (13)$$

gegeben. Die Berechnung des Verhältnisses der Zahl der der zweiten Klasse angehörenden Molekeln zweiter und erster Ordnung liefert (als Verhältnis zweier Integrale) das Ergebnis $25 C$. Denselben Wert muss auch der Quotient F_{21}/F_{11} haben, da sich die unerregten Molekeln um alle erregten Molekeln ungeordnet verteilen und daher wandert die Erregungsenergie von einer zur Funktion F_{11} gehörenden Molekel mit gleicher Wahrscheinlichkeit wie von einer zu F_{12} gehörenden ab. Deshalb ist — mit Rücksicht auf (1) — $25 C = g$. Im Sinne der obigen Überlegung ist

$$F_{21}(\vartheta) = 8C \cdot 25 \cdot C = 200C^2, \quad (14)$$

woraus mit (12) und (13) folgt

$$F_2(\vartheta) = C^2(208 + \cos^2 \vartheta), \quad (15)$$

Durch Fortsetzung dieses Verfahrens kann die Verteilungsfunktion der Molekeln n -ter Ordnung berechnet werden. Das Ergebnis ist:

$$F_n(\vartheta) = C^n(a_n + \cos^2 \vartheta) \quad (16)$$

mit

$$a_n = 25a_{n-1} + 8 = \frac{1}{3}(25^n - 1), \quad (17)$$

wie es sich nach wiederholter Anwendung einer Rekursionsformel und nach Summierung einer geometrischen Reihe ergibt.

Aus der Definition des Polarisationsgrades p_n und der der Funktion $F_n(\vartheta)$ folgt

$$p_n = \frac{\int F_n(\vartheta) \cos^2 \vartheta d\Omega - \int F_n(\vartheta) \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi d\Omega}{\int F_n(\vartheta) \cos^2 \vartheta d\Omega + \int F_n(\vartheta) \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi d\Omega}, \quad (18)$$

oder mit (16) nach einfacher Rechnung:

$$p_n = \frac{1}{5a_n + 2}. \quad (19)$$

Die Verteilungsfunktionen $F_n(\vartheta)$ sind (bis je einen konstanten Faktor) auch dann gültig, wenn die Erregung nicht kontinuierlich ist; daher kann (19) nicht nur für den erwähnten Fall a), sondern auch für die Fälle b) und c) angewendet werden.

Der Polarisationsgrad $p(t)$ des gesamten Lumineszenzlichtes lässt sich prinzipiell auf Grund der Gleichung (6) berechnen, doch treten in den Fällen b) und c) Schwierigkeiten bei der Summierung der unendlichen Reihen auf. In dem praktisch wichtigsten Fall a) kann man die komplizierte Rechnung umgehen, indem man p auf dem Wege der Summierung der Funktionen $F_n(\vartheta)$ ableitet. Die Verteilungsfunktion sämtlicher in der Lösung enthaltenen erregten Oszillatoren ergibt sich im Fall a) auf Grund der obigen Überlegungen [siehe (8)—(16)] als

$$F(\vartheta) = \sum_{n=0}^{\infty} F_n(\vartheta), \quad (20)$$

oder — wegen (16) — als

$$F(\vartheta) = \text{const.} \left(\frac{1}{3} \frac{24C}{1-25C} + \cos^2 \vartheta \right) \quad (21)$$

Mit Hilfe dieser Funktion folgt [analog wie bei (18)]

$$p = \frac{1}{\frac{5}{3} \frac{24C}{1-25C} + 2} \quad (22)$$

Da — wie bereits erwähnt — $25C = g$ ist, ergibt sich infolge der Definition von g , K und τ :

$$C = \frac{1}{25} K \frac{1}{\frac{1}{\tau_0} + K}, \quad (23)$$

und dieser Ausdruck gibt in (22) eingesetzt, für den Polarisationsgrad p des gesamten Lumineszenzlichtes das Endergebnis

$$\frac{1}{p} = 2 + \frac{8}{5} K \tau_0 = 2 + \frac{8}{5} \frac{c}{k_2} \tau_0. \quad (24)$$

Durch Anwendung der Formel (6) und durch die Vereinfachung $p_n = 0$ mit $n = 1, 2, \dots$ leitete WAWILOW eine Formel ab, die unter der hier angewendeten Bedingung $p_0 = 1/2$ und mit unseren Bezeichnungen in der Gestalt

$$\frac{1}{p} = 2 + \frac{5}{3} K \tau_0 \quad (25)$$

geschrieben werden kann. Falls man in (6) nur die Vereinfachung $p_n = 0$ mit $n = 2, 3, \dots$ einführt, erhält man für $1/p$ statt des in c linearen Ausdruckes einen komplizierteren [1], während die hier ausgeführte strenge Rechnung — in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen — wieder einen linearen Ausdruck (aber mit einer anderen Konstante) ergibt.

Diese Arbeit ist ein Bericht aus dem *Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged*. Ich wünsche nochmals Professor A. BUDÓ, dem Direktor des Instituts meinen aufrichtigen Dank für seine Anweisungen und meine Arbeit in grossem Masse fördernden Ratschläge auszudrücken.

Literatur

1. Галанин, М. Д.: Труды физ. ин.-та им. П. Н. Лебедева 5, 382 (1950).
Wawilow, S. I.: Die Mikrostruktur des Lichtes. Berlin, 1954. S. 107—163.
2. Wawilow, S. I.: loc. cit. S. 130.
3. Förster, Th.: Ann. der Phys. 2, 54 (1948).
4. Свешников, Б. Я., Феофилов, П. П.: ЖЭТФ. 10, 1372 (1940).
5. Förster, Th.: Fluoreszenz Organischer Verbindungen, Stuttgart, 1951. S. 85.
6. Лёвшин, В. Л. Фотолюм. жидких и тв. веществ. Москва—Ленинград, 1951. S. 52—57.

Anmerkung bei der Korrektur:

Anstatt der Formel (7) benutzte G. Weber den einfacheren, aber unkorrekten Zusammenhang $\kappa = \cos \alpha$, wo α den Winkel zwischen den zwei Oszillatoren bezeichnet [G. Weber: Trans. Farad. Soc. 50, 552 (1954)]. Darum ist sein Endergebnis als nicht präzise zu betrachten.